

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 89112610.4

(51) Int. Cl.⁴: C02F 1/26 , C02F 1/52

(22) Anmeldetag: 10.07.89

(30) Priorität: 18.07.88 DE 3824305

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.01.90 Patentblatt 90/04

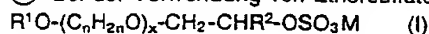
(84) Benannte Vertragsstaaten:
ES

(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

(72) Erfinder: Guhl, Walter, Dr.
Wiedenhofenstrasse 27
D-5657 Haan(DE)
Erfinder: Fanenbruck, Walter
Am Falder 85
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: Schenker, Gilbert, Dr.
Hermann-Hesse-Strasse 5
D-4006 Erkrath 2(DE)
Erfinder: Höfer, Rainer, Dr.
Kleber Strasse 31
D-4000 Düsseldorf 30(DE)

(54) Verwendung von Ethersulfaten zur Entfernung von quartären Ammoniumverbindungen aus Abwässern.

(57) Bei der Verwendung von Ethersulfaten der allgemeinen Formel (I)



in der

R¹ einen geradkettigen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen,

R² einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen,

M Ammonium, Monoalkyl-, Dialkyl- oder Alkanolammonium mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkyl- bzw. Alkanolgruppen oder ein Alkalimetall,

n eine Zahl von 2 und/oder 3 und

x eine Zahl im Bereich von 1 bis 20

bedeuten,

Zur Entfernung von quartären Ammoniumverbindungen, die an einem quartären Stickstoffatom mindestens eine Methylgruppe und mindestens eine langkettige, geradkettige, gegebenenfalls OH-substituierte Alkylgruppe aufweisen, aus Abwässern, werden gut filtrierbare Salze der Ethersulfate mit den quartären Ammoniumverbindungen erhalten.

EP 0 351 688 A1

Aufzählung sind bevorzugt.

In den obigen allgemeinen Formeln ist die Gruppe $-C_nH_{2n}O-$ eine Ethylenoxygruppe ($n = 2$), eine Propylenoxygruppe ($n = 3$) oder ein Gemisch von Ethylenoxy- und Propylenoxygruppen in random- oder block-Verteilung ($n = 2$ und 3); x bedeutet eine Zahl im Bereich von 1 bis 20, wobei Verbindungen der

5 allgemeinen Formel (I) auch in Form von Gemischen von Verbindungen mit unterschiedlichen Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsgraden vorliegen können.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung werden Ethersulfate der allgemeinen Formel

(I) verwendet, in der

R^1 einen geradkettigen Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen,

10 R^2 einen geradkettigen Alkylrest mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen,

M Natrium oder Kalium

n die Zahl 2 und

x eine Zahl im Bereich von 2 bis 10

bedeuten.

15 Typische Vertreter für die Gruppen R^1 und R^2 sind den obigen Aufstellungen zu entnehmen.

Typische Beispiele für die erfindungsgemäß zu entfernenden quartären Ammoniumverbindungen sind Hexadecyltrimethyl-, Tetradecyl/Octadecyltrimethyl-, Sojaalkyltrimethyl-, Cocosalkyldimethylbenzyl-, Cocosalkyl-2,4-dichlorbenzyl-, Stearyldimethylbenzyl-, Eicosyl/Docosyltrimethyl-, Dicosalkyldimethyl-, Didecyldimethyl-, Distearyl-, quartäres Dialkyl (C_{16}/C_{18})-dimethyl- und Di-

20 talgfettalkyldimethylammoniumchlorid.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Entfernung von quartären Ammoniumverbindungen, die an einem quartären Stickstoffatom mindestens eine Methylgruppe und mindestens eine langkettige, geradkettige, gegebenenfalls OH-substituierte Alkylgruppe aufweisen, aus Abwässern durch Umsetzung derselben mit Aniontensiden und Abtrennen der unlöslichen Umsetzungsprodukte, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Aniontenside Ethersulfate der allgemeinen Formel (I) $R^1O-(C_nH_{2n}O)_x-CH_2-CH(R^2)-$

25 OSO_3M (I)

in der

R^1 einen geradkettigen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen,

R^2 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen,

30 M Ammonium, Monoalkyl-, Dialkyl- oder Alkanolammonium mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkyl- bzw. Alkanolgruppen oder ein Alkalimetall,

n eine Zahl von 2 und/oder 3 und

x eine Zahl im Bereich von 1 bis 20,

bedeuten,

35 verwendet.

Bevorzugt ist auch hier die Verwendung von Ethersulfaten der allgemeinen Formel (I), in der

R^1 einen geradkettigen Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen,

R^2 einen geradkettigen Alkylrest mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen,

M Natrium oder Kalium,

40 n die Zahl 2 und

x eine Zahl im Bereich von 2 bis 10

bedeuten.

Typische Vertreter für die Gruppen R^1 und R^2 sind den obigen Aufstellungen zu entnehmen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung setzt man dem Abwasser 1
45 bis 3 Mol der Aniontenside pro Mol der zu entfernenden quartären Ammoniumverbindungen zu, wobei die Umsetzungsprodukte der quartären Ammoniumverbindungen und Ethersulfate der allgemeinen Formel (I) abfiltriert werden.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung filtriert man die Umsetzungsproduk-
50 te von quartären Ammoniumverbindungen und Ethersulfaten der allgemeinen Formel (I) in Gegenwart von Aluminiumhydroxid ab. Zweckmäßigerweise erzeugt man dabei das Aluminiumhydroxid in dem zu reinigenden Abwasser in Gegenwart der genannten Umsetzungsprodukte, z.B. durch Zugabe von Aluminiumchlorid oder anderen wasserlöslichen Aluminiumverbindungen und geeigneten Basen, z.B. Natriumhydroxid oder Natriumcarbonat.

Als Filter für die Abtrennung von Umsetzungsprodukten von quartären Ammoniumverbindungen und
55 Ethersulfaten der allgemeinen Formel (I) können sämtliche in der Abwassertechnik üblichen Filtermaterialien einschließlich Papierfiltern verwendet werden; bevorzugt erfolgt die Filtration an Sägespänen enthaltenden Filtern, gegebenenfalls in Mischung mit Polypropylenwatte.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung nimmt man die Entfernung der

Tensid des Beispiels 10 starben die Tiere innerhalb von 24 h. Bei sämtlichen übrigen Versuchen überlebten alle Tiere 48 h.

Die Ergebnisse der oben genannten Untersuchungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Es fällt auf, daß die erfindungsgemäße Verwendung von Ethertensiden zu einer wirksamen Reduktion des QAV-Gehalts führt; die Filtration der Niederschläge erfolgte problemlos. Bei einigen der erfindungsgemäß eingesetzten Aniontenside ergibt sich zwar im Filtrat ein größerer QAV-Gehalt als bei der Fällung mit LAS, bei letzterem fällt jedoch der hohe Restgehalt und die toxische Wirkung auf Ciliaten und Daphnien auf.

Tabelle 2

10

| Ergebnisse der Fällungsversuche und biologischen Prüfung | | | | | |
|--|----------------------------|------------------------------------|--------------------------|--|--------------------------|
| Aniontensidgem. Beispiel Nr. | QAV ¹⁾ mg/ml | Aniontensid ²⁾ mg/ml | Ciliatenüberleben (h) | Robra ³⁾ mgO ₂ /l | Daphnienüberleben (h) |
| 1 | 0,5 | 7,6 | 48 | 0,4 | 48 |
| 2 | 0,5 | 4,1 | 48 | 0,4 | 48 |
| 3 | 0,3 | 2,8 | 48 | 0 | 48 |
| 4 | 1,6 | 9,1 | 48 | 0,6 | 48 |
| 5 | 0,7 | 4,1 | 48 | 0,6 | 48 |
| 6 | 2,5 | 4,1 | 48 | 0,5 | 48 |
| 7 | 2,0 | 4,7 | 48 | 0,9 | 48 |
| 8 | 1,9 | 2,2 | 48 | 0,8 | 48 |
| 9 | 2,9 | 4,4 | 48 | 1 | 48 |
| 10 | 2,6 | 4,5 | 48 | 0,05 | 24 |
| LAS | 1,1 | 26,4 | 12 | 0 | 12/24 |
| Kontrolle | 4,0 | — | 12 | 0 | 12 |

1) QAV-Gehalt im Filtrat

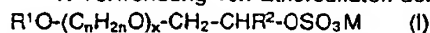
2) Aniontensidgehalt im Filtrat

3) Sauerstoffzehrungstest nach Robra

30

35 Ansprüche

1. Verwendung von Ethersulfaten der allgemeinen Formel (I)



in der

40

R¹ einen geradkettigen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen,

R² einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen,

M Ammonium, Monoalkyl-, Dialkyl- oder Alkanolammonium mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkyl- bzw. Alkanolgruppen oder ein Alkalimetall,

45

n eine Zahl von 2 und/oder 3 und

x eine Zahl im Bereich von 1 bis 20

bedeuten,

zur Entfernung von quartären Ammoniumverbindungen, die an einem quartären Stickstoffatom mindestens eine Methylgruppe und mindestens eine langkettige, geradkettige, gegebenenfalls OH-substituierte Alkylgruppe aufweisen, aus Abwässern.

50

2. Verwendung von Ethersulfaten der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, in der

R¹ einen geradkettigen Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen,

R² einen geradkettigen Alkylrest mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen,

M Natrium oder Kalium

n die Zahl 2 und

55

x eine Zahl im Bereich von 2 bis 10

bedeuten.

3. Verfahren zur Entfernung von quartären Ammoniumverbindungen, die an einem quartären Stickstoffatom mindestens eine Methylgruppe und mindestens eine langkettige, geradkettige, gegebenenfalls OH-



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 11 2610

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|---|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) |
| A | GB-A-2 193 971 (COLGATE) * Zusammenfassung; Seiten 7-8, Tabelle * | 1 | C 02 F 1/26 C 02 F 1/52 |
| A | FR-A-1 374 503 (GENERAL MILLS) | | |
| A,D | J. FALBE: "Surfactants in consumer products", 1987, Seiten 106-114, Springer-Verlag, Berlin, DE | | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) |
| | | | C 02 F C 22 B |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 26-08-1989 | Prüfer KASPERS H.M.C. |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | | |